Ueber einige Chloracetylchlortoluole und drei Dinitrochlor -o- toluylsäuren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Gustav Schneider

aus Mannheim.

Rostock.

Druck von Eichemeyer & Fett G. m. b. H.

1911.

Referent: Herr Professor Dr. Kunckell.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0072

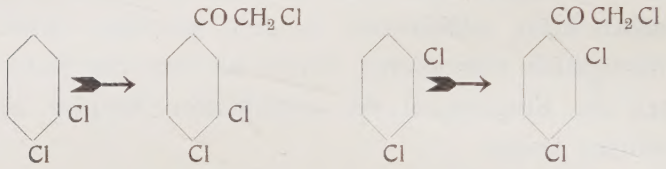
Einleitung.

Die Homologen des Benzols und auch die sonstigen einfach substituierten Derivate desselben, nehmen leicht noch einen gleichen oder auch ungleichen Substituenten auf. Die dabei eintretende Bildung von Isomeren ist jedoch keine willkürliche, sondern gewissen Gesetzmässigkeiten unterworfen, welche mit ziemlicher Sicherheit die Konstitution des entstehenden Körpers annehmen lassen.

Ist der Benzolkern nur einmal substituiert, so läßt sich beim Eintritt eines weiteren Substituenten, nach deren Einteilung in solche erster und zweiter Klasse [1]) in einfacher Weise die Entstehung von ortho- und para-Isomeren oder der meta-Verbindung voraussagen. Die Schwierigkeit der Annahme der Stellung des Substituenten wächst freilich mit jedem weiteren Eintritt eines Atomes oder Radikales, jedoch erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die gesammelten Erfahrungen es schließlich ermöglichen, eine Tafel aufzustellen, aus welcher sich die Konstitutionen der fraglichen Verbindungen berechnen lassen.

[1]) Lellmann Seite 8–20.
Richter II Seite 69.
Dr. Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung Seite 664.

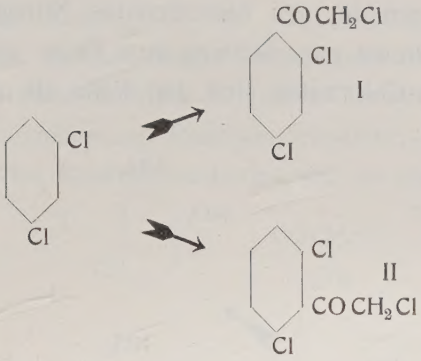
Da die Chloracetylgruppe, als ein Substituent zweiter Klasse, im Allgemeinen geringere Orientierungskraft besitzt als ein Substituent erster Klasse, so wird ihr bei ihrem Eintritt in einen Benzolkern, der schon zwei Substituenten erster Klasse enthält, der Platz von diesen angewiesen werden. So erhielt Richartz[1]) bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid nach der Friedel-Crafts'schen Synthese auf ortho- und meta-Dichlorbenzol zwei Ketone,



während Chloracetylchlorid mit para-Dichlorbenzol gar nicht reagierte. Beim Zusammenbringen von Chloracetylchlorid mit ortho-meta- und para-Chloracetanilid waren die Ergebnisse analog, auch hier reagierte die para-Verbindung, in welcher die von der Chloracetylgruppe bevorzugte Stelle besetzt war, nicht. Diese Bevorzugung der para-Stellung zu einem Chloratom zeigt sich deutlich bei dem Verhalten der Chloracetylgruppe zu meta-Dichlorbenzol. Nach der orientierenden Wirkung der beiden Chloratome sind zwei Möglichkeiten vorhanden.

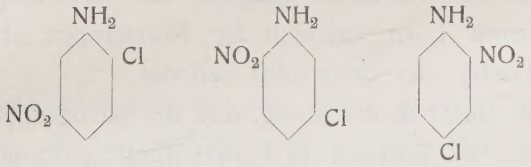
---

[1]) Inaug.-Dissert. Rostock 1908
B. 40, 3394.



Richartz erhielt den Körper der Konstitution I, mit der Chloracetylgruppe para-ständig zu einem Chloratom.

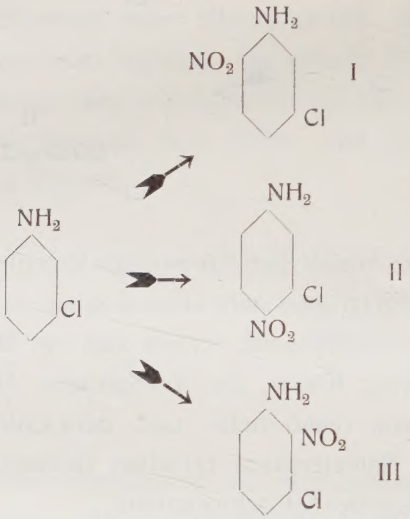
Genau entsprechend verhält sich ein anderer Substituent zweiter Klasse, die Nitrogruppe. Bei der Behandlung von ortho-meta- und para-Chloranilin mit rauchender Salpetersäure erhielten Beilstein und Kurbatow[1]) folgende Nitrochloraniline:



Zwar wird beim para-Chloranilin die Nitrogruppe, da die Parastelle besetzt ist, durch die besonders stark orientierende Amidogruppe in ortho-Stellung zu derselben gezwungen, jedoch ist im o-Chloranilin sogar die Orientierungskraft der Amidogruppe nicht aus-

[1]) A 182, 98.

reichend, um die neu hinzutretende Nitrogruppe von der noch freien para-Stellung zum Chlor wegzuziehen. Beim meta-Chloranilin sind drei Fälle als möglich zu betrachten:



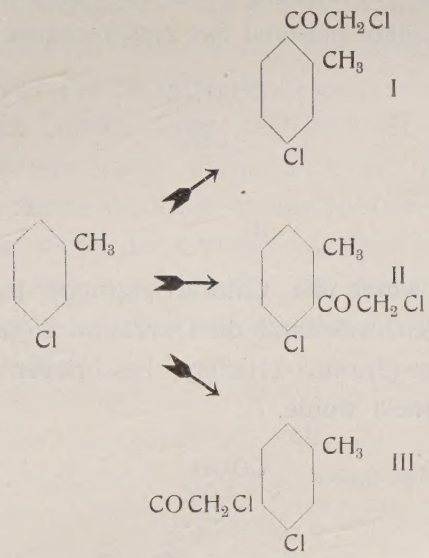
Beilstein und Kurbatow erhielten das Nitrochloranilin der Formel I, in welchem die Nitrogruppe ebenfalls para-ständig zum Chlor sich befindet.

Mit dieser Beobachtung, daß die Nitrogruppe vom Halogen mit Vorliebe in Parastellung gedrängt wird, stimmen auch die Untersuchungen von Schöpff[1]) über die Austauschbarkeit des Halogens im einfach nitrierten Benzolkern überein, welche ergaben, daß ein Ersetzen des Halogenatoms u n m ö g l i c h ist, wenn sich dasselbe para-ständig zur Nitrogruppe befindet.

---

[1]) B 22, 903.

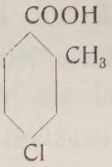
Dieselbe Eigenschaft der Chloracetylgruppe als Substituenten zweiter Klasse lernte auch ich kennen, als ich Chloracetylchlorid auf meta-Chlortoluol, nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion, einwirken ließ. Mit drei Arten des Reaktionsverlaufes war zu rechnen:



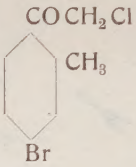
Auch hier entstand das Keton der Formel I, in welchem die Chloracetylgruppe in para-Stellung zum Chloratom trat.

Diesen Platz der Chloracetylgruppe stellte ich dadurch fest, daß ich durch Abspaltung der Acetylgruppe und Oxydation des Ketonrestes zu der von Claus und Stapelberg[1]) beschriebenen (4)Chlor-(2)Toluylsäure(1) gelangte.

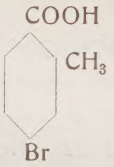
[1]) A 274, 288.



Bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid auf meta-Bromtoluol entstand das entsprechende Keton:



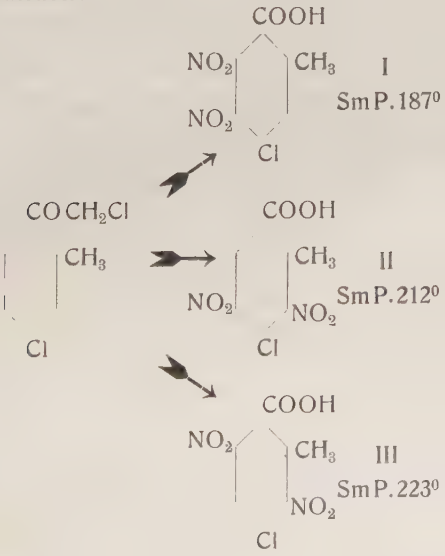
auch hier wurde die Chloracetylgruppe para-ständig zum Halogen, was durch die Oxydation dieses Körpers zur (4) Brom-(2) toluyl-(1) säure, beschrieben von Nourisson [1]), erhellt wurde.



Nach dem vorher Gesagten ist es nicht überraschend, daß bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid auf para-Chlor resp. para-Bromtoluol nur ein negatives Resultat erzielt wurde, ich erhielt selbst nach zweimaligem Versuch, auch bei Einwirkung direkten Sonnenlichtes nur das unveränderte Ausgangsmaterial zurück.

[1]) B 20, 1017

Mein Chlorketon unterwarf ich nun der Einwirkung von Salpetersäure oder von Salpeter-Schwefelsäuregemisch und erhielt je nach den Versuchsbedingungen, welche ich im experimentellen Teil genau angebe, drei isomere Körper oder Gemenge derselben. Da ich sämtliche Reaktionen in der Wärme vornahm, so war eine oxydierende Wirkung der Salpetersäure auf die Chloracetylgruppe zu vermuten, [1]) die Anwesenheit von Seitenketten mußte aber ihrerseits die Nitrierung wesentlich erleichtern, wie ja auch die Anwesenheit eines Chloratoms den Eintritt einer Nitrogruppe fördert. In der Tat wurde die Chloracetylgruppe zu Carboxyl oxydiert, während zu gleicher Zeit Nitrierung eintrat und zwar wurden zwei Nitrogruppen an den Benzolkern gebunden:

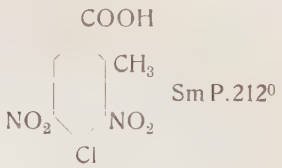


[1]) Lassar Cohn Seite 718.

Zur Annahme der einzelnen Konstitutionen führten mich die folgenden Gründe.

Da intermediär die Bildung von Mononitroderivaten anzunehmen ist, so fragt es sich, welcher noch freie Platz im bereits dreimal substituierten Ring dem Eintritt einer Nitrogruppe am günstigsten ist.

Es ist ohne Weiteres ersichtlich, daß die beiden Substituenten erster Klasse, Methyl und Chlor, sowohl als der Substituent zweiter Klasse eine zuerst eintretende Nitrogruppe mit gemeinsamer Kraft auf die Plätze 3 und 5 verweisen, die zweite Nitrogruppe wird also weiter begünstigt von der bereits vorhandenen, in Metastellung drängenden Nitrogruppe am wahrscheinlichsten in Stellung 5 resp. 3 eintreten. Diese 3,5 Dinitroverbindung muß am leichtesten entstehen und es zeigte sich, daß bei einfacher Behandlung meines Chlorketons mit Salpeterschwefelsäuremischung tatsächlich die bereits von Claus und Stapelberg[1]) durch Nitrierung der 3 oder 5 Mononitrosäure stets entstandene Säure der Formel II sich bildete.

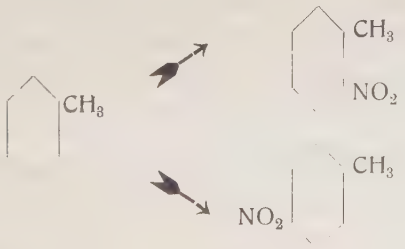


Da von den beiden anderen Dinitrosäuren die eine bei 187° schmelzende viel leichter sich bildete als

[1]) A 274, 303.

die nur ungern und unter komplizierteren Verhältnissen resultierende Säure vom Sm. P. 223°, so fragt es sich zunächst, ob die Momente für die Entstehung eines Körpers der Formel I oder der Formel III die günstigeren oder ungünstigeren sind und es muß zuerst die Frage entschieden werden, ob für den Eintritt der ersten Nitrogruppe die Stellung 3 oder 5 den Vorzug verdient.

Weil in meinem Keton, resp. in der (4) Chlor(2) toluylsäure(1), die para-Stellung zum Chlor besetzt ist, kommen die Orte 3 und 5 in gleicher Weise in Betracht wie für die Carboxylgruppe als einen Substituenten zweiter Klasse. Hiervon ist aber kein Aufschluß zu erhalten. Anders liegen die Dinge gegenüber der Methylgruppe. In diesem Falle kann die eintretende Nitrogruppe in ortho- oder para-Stelle treten und Nolling[1]) zeigte beim Nitrieren des Toluols, daß es auf die Versuchsbedingungen ankommt, welcher von beiden Plätzen bevorzugt wird. Nitriert man nämlich mit Salpeterschwefelsäure, so entsteht vorwiegend das Orthoderivat, beim Behandeln mit Salpetersäure allein aber das para-Nitrotoluol.



1) B 18, 2672.

Beim Zusammengeben meines Ketons mit Salpetersäure allein entstehen aber fast ausschließlich, je nach der Versuchsanordnung, die Verbindungen der Formel I oder III. Also wird auch diejenige der beiden Dinitrosäuren mit der zweiten Nitrogruppe in 6-Stellung sich verhältnismäßig leicht erhalten lassen, welche die erste Nitrogruppe in der, beim Nitrieren mit Salpetersäure allein, besonders leicht zugänglichen Stellung 5 enthält.

Darnach kommt der Säure vom Schmelzpunkt 187° die Formel I zu, der nur sehr schwer entstehenden vom Schmelzpunkt 223° die Formel III.

Auch Claus und Stapelberg[1]) bezeichneten die Stellung 3 als die weniger begünstigte. Beim Nitrieren der para-Chlor-orthotoluylsäure erhielten sie weit vorwiegend die 5-Nitrosäure, während die 3-Nitrosäure nur als Nebenprodukt entstand, daß sie beim Dinitrieren der (4)Chlor-(2)toluyl-(1)-säure stets die 3,5-Dinitrosäure erhielten, erklärt sich aus Obigem daraus, daß sie Salpeterschwefelsäure anwendeten.

Nitrobenzol bildet mit Salpetersäure vorwiegend Meta- neben weniger ortho- und am wenigsten p-Dinitrobenzol. Ebenso stimmen mit meiner Annahme die Schmelzpunktsverhältnisse überein. Von den drei Dinitrobenzolen hat die Paraverbindung den weitaus höchsten Schmelzpunkt, von den Dinitrochlorbenzolen schmilzt ebenfalls diejenige mit den beiden paraständigen Nitrogruppen am höchsten.

1) A 274, 301.

Da Claus und Stapelberg[1]) beim Nitrieren der meta-Chlortoluylsäure „einerlei unter welchen Bedingungen“ stets zwei bei 193° und 186°, also in unmittelbarer Nähe eines meiner Dinitroprodukte schmelzende Mononitroprodukte erhielten, unterwarf ich diese Säure der Einwirkung von Salpetersäure, erhielt aber im Gegensatz obiger Forscher wieder meine Dinitrosäure vom Schmelzpunkt 187°.

Um das Chloratom auf seine Beweglichkeit zu prüfen, unterwarf ich die Säuren der Einwirkung verschiedener Reagentien. Es war nach den Untersuchungen von Schöpff[2]) anzunehmen, daß bei Anwesenheit zweier Nitrogruppen sowohl als einer Carboxylgruppe das Chloratom leicht ersetzlich sei, da nach Schöpff die gleichzeitig anwesende Methylgruppe ohne Einfluß auf diese Austauschbarkeit ist. Diese Annahme fand ihre Bestätigung. Die drei Säuren tauschten ihr Halogen leicht gegen den Anilinrest aus, die para-Dinitrosäure äußerte ihre geringere Stabilität darin, daß sie neben reichlichen Zersetzungsprodukten eine nur geringe Ausbeute gab, auch war ein bedeutendes Sinken des Schmelzpunktes ihrer Phenylaminverbindung zu bemerken. Mit Pyridin gab die Paradinitroverbindung überhaupt kein krystallisationsfähiges Produkt, während die beiden anderen Säuren unter Chlorabspaltung sich mit dieser Base leicht zu krystallisierenden Körpern verbanden. Auch beim Erhitzen der Säuren mit

[1]) A 274, 299.
[2]) B 22, 3281. B 24, 3784.

alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr war eine Chlorabspaltung zu konstatieren, allerdings war gleichzeitig teilweise Zersetzung eingetreten, während beim Kochen der Säuren mit wässerigem Ammoniak merkwürdigerweise keine Einwirkung festzustellen war.

Heiße Natronlauge wirkte zersetzend, indem stickstoffärmere Substanzen entstanden.

Meine Säure vom Schmelzpunkt 187° kondensierte ich noch mit ortho-Anisidin, auch diese Reaktion ging sehr leicht von statten. Die Leichtbeweglichkeit des Chloratoms in dieser Säure ergab sich auch bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, indem an Stelle des Chlors die Hydroxylgruppe trat und demzufolge eine Dinitro-oxy-toluylsäure sich bildete. Im nachfolgenden Teile will ich die gefundenen Tatsachen dieser Verbindungen näher beschreiben.

Experimenteller Teil.

A. Einwirkung von Chloracetylchlorid im Beisein von Aluminiumchlorid auf m-Chlortoluol.

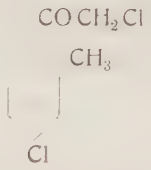
I. Darstellung des meta-Chlortoluol.

Da das käufliche meta-Chlortoluol häufig von seinen Isomeren verunreinigt ist, empfiehlt sich stets die Selbstdarstellung desselben.

50 g m-Toluidin gab ich mit 125 g Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 mit 375 ccm Wasser zusammen. Die bräunlichrote Flüssigkeit diazotierte ich mit 40 g Natriumnitrit, gelöst in 200 ccm Wasser. Während des Diazotierungsprozesses achtete ich sorgfältig darauf, daß die Temperatur + 6° Celsius nicht überstieg, da selbst ein geringes Ueberschreiten dieser Temperaturgrenze die Ausbeute wesentlich verringerte. Sofort nach beendeter Diazotierung zersetzte ich den Diazokörper in der Wärme bei Gegenwart der nötigen Menge von Kupferchlorür und Salzsäure nach Sandmeier und trieb durch das Reaktionsgemisch einen lebhaften Strom vom Wasserdampf, mit welchem das noch unreine meta-Chlortoluol als dunkelgelb bis braun gefärbte Oeltropfen in der Vorlage sich sammelte. Das gesamte Destillat schüttelte ich mehrmals mit Natron-

lauge, um einen Teil der Verunreinigungen zu binden, ließ über Nacht im Scheidetrichter stehen und unterwarf dann die mit Chlorcalcium getrocknete Ausbeute dreimaliger Destillation. Auf diese Weise erhielt ich 28—32 g des reinen, schwach gelb gefärbten, bei 156° siedenden m-Chortoluol.

II. Einwirkung von Chloracetylchlorid auf m-Chlortoluol.



In einem Erlenmeier gab ich 10 g des nach obigem Verfahren dargestellten m-Chlortoluol mit 18 g Chloracetylchlorid zusammen und fügte 35 g volkommen wasserfreien Schwefelkohlenstoff hinzu. In dieses Gemisch warf ich in kleinen Portionen nach und nach 40 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid. Sogleich setzte unter lebhafter Entwicklung von Salzsäuredämpfen eine starke Reaktion ein, die bisweilen so heftig wurde, daß der Schwefelkohlenstoff ins Sieden geriet. Als alles Aluminiumchlorid zugesetzt war, milderte sich die Reaktion schließlich so sehr, daß dieselbe durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden mußte. Nach ungefähr einer halben Stunde war die Einwirkung beendet, die Mischung teilte sich in eine obere farblose und in eine untere braunrote Schicht.

Die Erwärmung wurde nun solange fortgesetzt, bis der Schwefelkohlenstoff verdampft war. Hierauf ließ ich erkalten und zersetzte die gebildete zähflüssige Aluminiumdoppelverbindung durch Eiswasser, dem etwas Salzsäure beigemischt war, wobei sich weiße, käseartig riechende Dämpfe entwickelten, welche auf Augen und Gesichtshaut einen äußerst heftigen Reiz ausübten. Das Keton schied sich als gelbes Oel ab, das durch Umrühren mit Wasser schließlich zu einer graugelben undurchsichtigen Masse erstarrte. Das ölige Keton wurde um so rascher fest, je vollständiger vor dem Eingießen des Reaktionsgemisches in Eiswasser der Schwefelkohlenstoff verjagt war. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich bräunlich oder rötlich gefärbte Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren, schwach rosa oder gelb gefärbte und schließlich rein weiße, stark lichtbrechende, derbe Spieße vom Schmelzpunkt 90° lieferten.

Das entstandene (1)Chloracetyl(4)chlor-(2)methylbenzol [p-chloracetyl-m-chlortoluol] ist leicht löslich in Alkohohl, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. In Wasser und Natronlauge ist es unlöslich. Mit Alkohol- und Wasserdämpfen ist es flüchtig und reizt dann die Schleimhäute mit besonderer Heftigkeit.

Chlorbestimmung.

0,1618 g Substanz lieferten 0,2270 g AgCl.

$C_9H_8OCl_2$ = 203 Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden:
34,98 % Cl.	34,67 % Cl.

III. Konstitutionsbeweis für das Cloracetyl-m-Chlortoluol.

a) Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganat.

Um Einblick in die Stellung der Chloracetylgruppe zu erlangen, unterwarf ich das Keton der Oxydation. Am zweckmässigsten erwies sich hierfür die folgende Anordnung.

In einen ungefähr 500 ccm fassenden Glaskolben gab ich 150 ccm Wasser, in welchem 2,5 g Magnesiumsulfat gelöst waren und fügte dann ein 1 g des feingepulverten Ketons hinzu. Durch eine enge Trichterröhre, die fast bis zur Oberfläche der Lösung in den Kolben tauchte, um möglichst vollständig das mit Wasserdampf flüchtige Keton im Gefäß zu behalten, ließ ich nach und nach 2,5 g Kaliumpermanganat, gelöst in 200 ccm Wasser zufließen. Darauf erwärmte ich unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade, bis die Färbung des Permanganats verschwunden war, was etwa 6 Stunden in Anspruch nahm. Jetzt filtrierte ich vom gebildeten Braunstein ab und dampfte die Flüssigkeit auf etwa 100 ccm ein. Durch Ansäuern mit Schwefelsäure fiel nun ein weißer, sehr voluminöser Niederschlag aus, der auf Ton gepreßt und getrocknet nach dreimaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von einem Teil Benzol und zwei Teilen Ligroin, feine weiße Nädelchen bildete und den Schmelzpunkt 171° zeigte. Nach einmaligem Sublimieren stieg der Schmelzpunkt des erhaltenen Oxydationspruduktes auf 172°.

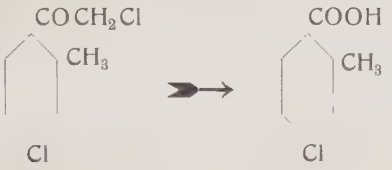
Chlorbestimmung.

0,2000 g Substanz lieferten 0,1650 g AgCl.

$C_8H_7O_2Cl$ = 170,5 Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden:
20,23 % Cl.	20,45 % Cl.

Analyse und physikalisches Verhalten dieses Körpers stimmten mit der von Claus und Stapelberg[1]) beschriebenen m-Chlortoluylsäure überein, woraus sich die Konstitution des Ketons ergab.



b) Oxydation des Chloracetyl-m-Chlortoluol mit Wasserstoffsuperoxyd.

Um auch die Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf mein Keton kennen zu lernen, löste ich 1 g desselben in wenig Alkohol und gab nur soviel Natronlauge hinzu, daß keine Trübung der Lösung entstand. Darauf ließ ich ungefähr 6 ccm 100 Volum%tiges Wasserstoffsupperoxyd einwirken, indem ich das Reaktionsgemisch 1½ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmte. Unter lebhafter Sauerstoffentwicklung (glühender Spahn) färbte sich die Lösung erst schwach gelb und ging dann bis zur Orangefärbung über. Nach dem Aufhören der Sauer-

[1]) A 274, 288.

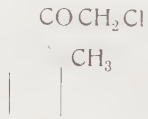
stoffentwicklung wurde der Alkohol verjagt und mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig angesäuert. Es fiel eine hellgelbe Substanz aus, die schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Benzol, rein weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 172° bildete und sich als identisch mit der durch Oxydation des Ketons mittelst Kaliumpermanganat erhaltenen Säure erwies.

c) Oxydation des Chloracetyl-m-Chlortoluol mit Kaliumbichromat.

Als weiteres Oxydationsmittel benutzte ich eine Lösung von 4 Teilen Kaliumbichromat in 10 Teilen Wasser gelöst, wozu ich 5 Teile concentrierter Schwefelsäure gab. Hierzu fügte ich das feingepulverte Keton und setzte das ganze während drei Stunden auf ein zwischen 70—80° gehaltenes Wasserbad. Nach dem Verdünnen mit Wasser fiel auch in diesem Falle die m-Chlortoluylsäure aus, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 169° zeigte, der indes nach einmaligem Sublimieren dieser Säure auf ebenfalls 172° stieg.

B. Einführung der Chloracetylgruppe in m-Bromtoluol.

Darstellung von m-Bromtoluol.

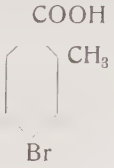


In denselben Gewichtsverhältnissen wie bei der Darstellung des m-Chlortoluol diazotierte ich ein Gemisch von m-Toluidin und Bromwasserstoffsäure und stellte aus dem entstandenen Diazokörper in analoger Weise das m-Bromtoluol dar.

Die durch Kondensation von m-Bromtoluol mit Chloracetylchlorid nach den obigen Angaben erhaltene Verbindung krystallisiert aus Alkohol ebenfalls in weißen lichtbrechenden Spießen, die jedoch mit Alkohol oder Wasserdämpfen verflüchtigt einen weit geringen Reiz auf die Schleimhäute ausüben. Sie zeigen den Schmelzpunkt 96°, die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim p-Chloracetyl-m-Chlortoluol.

Konstitutionsbeweis für das Chloracetyl-m-Bromtoluol.

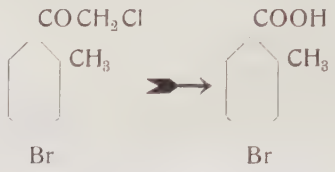
Die hier in gleicher Weise ausgeführten Oxydationen wie beim Chloracetyl-Chlortoluol beschrieben, mit Kaliumpermanganat oder Wasserstoffsuperoxyd, führten zur entsprechenden Brom-toluyl-säure,



die von Nourrisson[1] beschrieben wurde. Ihren Schmelzpunkt, der in der Literatur mit 187° angegeben ist, brachte ich allerdings nicht höher als auf 182° trotz mehrmaligem Umkrystallisieren aus einem Benzol-

[1]) B. 20, 1107.

Ligroingemisch. Dasselbe war auch der Fall, wenn ich die Säure mehrmals aus verdünntem Alkohol ausscheiden ließ und bei 110° trocknete.



Brombestimmung.

0,1852 g Substanz lieferten 0,1608 g AgBr.

$C_8H_7O_2Br = 215$ Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden:
37,21 % Br.	36,94 % Br.

C. Versuche, die Chloracetylgruppe in das p-Chlor- resp. p-Bromtoluol einzuführen.

Nach den Vorschriften für die Einführung von Chloracetyl in das m-Chlor- resp. m-Bromtoluol gab ich p-Chlortoluol mit Chloracetylchlorid in Schwefelkohlenstoff zusammen. Beim Hinzufügen von Aluminiumchlorid war zunächst keine Veränderung des Reaktionsgemisches wahrzunehmen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geriet die Lösung in gelindes Sieden und färbte sich allmählich dunkelrot. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes wurde die Masse auf Eiswasser gegeben. Trotzdem ich einige Tage unter kaltem Wasser stehen ließ und öfters umrührte, gelang es mir doch nicht ein festes Produkt zu erhalten, viel-

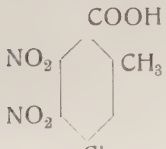
mehr erwies sich die Flüssigkeit als ein fast unverändertes Gemenge der Ausgangsmaterialien.

Diesen Versuch wiederholte ich im direkten Sonnenlichte; konnte aber trotzdem zu keinem anderen Resultate kommen.

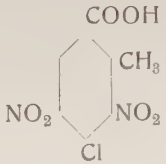
Auch konnte ich in das p-Bromtoluol unter den gleichen Verhältnissen nicht die Chloracetylgruppe einführen.

D. Drei isomere Dinitrochlortoluylsäuren.

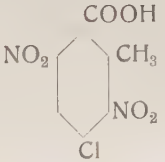
Beim Nitrieren des p-Chloracetyl-m-chlortoluol gelangte ich, je nach den beobachteten Versuchsbedingungen zu den drei möglichen Dinitrochlortoluylsäuren oder zu Gemengen derselben.



Sm P. 187°



Sm P. 212°



Sm P. 223°

I. Nach dem Uebergießen von 1 g des Ketons mit 30 ccm rauchender Salpetersäure, erwärmte ich auf dem Wasserbade bis sich keine salpetrigen Gase mehr entwickelten. Auf nochmaliges Zufügen der gleichen Menge rauchender Salpetersäure und wiederholtem Verjagen der salpetrigen Dämpfe, jeweils etwa 2 Stunden lang, goß ich die Lösung in Wasser und erhielt so einen flockigen Niederschlag. Nach dem Abfiltrieren

desselben und mehrmaligem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser, bildete der entstandene Körper blaßgrüne, lange Nadeln, die den konstanten Schmelzpunkt 187° zeigten. Aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin krystallisiert und bei 100° getrocknet, stieg der Schmelzpunkt etwas. Nach abermaligem Krystallisieren aus Wasser schmolz der Körper wiederum bei 187°.

Dieses Produkt löst sich leicht in kalter Natronlauge, woraus es durch Ansäuern wieder unverändert abgeschieden wird. In kaltem Wasser löst es sich kaum, etwas leichter in kochendem Wasser; es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich in Benzol und Chloroform.

Unbedeutende Schwankungen nach oben (ungefähr 190—200°) im Schmelzpunkt des Rohproduktes konnte ich immer als Verunreinigungen durch kleine Mengen seines bei 212° schmelzenden Isomeren erkennen, welche sich durch fraktionierte Krystallisation entfernen ließen. Beim Erhitzen der Verbindung auf 210° sublimierte dieselbe langsam in flachen, nur ganz schwach blaßgrün gefärbten Nadeln, die wiederum bei 187° schmolzen. Sie ist explosiv.

Chlorbestimmung.

0,1772 g Substanz lieferten 0,0984 g AgCl.

$C_8H_5O_6N_2Cl$ = 260,5 Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden:
13,63 % Cl	13,72 % Cl.

Stickstoffbestimmung.

0,1376 g Substanz lieferten bei 17° und 761 mm Druck 13,0 ccm Stickstoff.

$C_8H_5O_6N_2Cl$ = 260,5 Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden:
10,75 % N	10,91 % N

Dasselbe Produkt erhielt ich auch in fast reinem krystallisiertem Zustande und in viel besserer Ausbeute als zuvor, wenn ich 1 g p-Chloracetyl-m-chlortoluol zu 30 ccm rauchender Salpetersäure gab, bis zu einem Drittel etwa, auf dem Drahtnetz abrauchte, nochmals etwa 30 ccm Salpetersäure zufügte und dieses Mal bis auf 8 ccm einengte, so daß beim Abkühlen rasche Krystallisation eintrat.

Von den ausgeschiedenen, blaßgrünen, derben Körnern, — bisweilen erhielt ich auch schöne, sternförmig angeordnete, aus glänzenden Spießen zusammengesetzte Krystallaggregate, — goß ich die überstehende Flüssigkeit ab, wusch die Ausbeute mit Wasser aus und bestimmte ihren Schmelzpunkt zu 187°.

Chlorbestimmung.

0,2158 g Substanz lieferten 0,1180 AgCl.

$C_8H_5O_6N_2Cl$ = 260,5 Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden:
13,63 % Cl	13,53 % Cl.

Stickstoffbestimmung.

0,1350 g Substanz lieferten bei 16° und 762 mm Druck 12,8 ccm N

$C_8H_5O_6N_2Cl$ = 260,5 Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden:
10,75 % N	11,01 % N.

II. Wenn ich 2 g des Ketons mit ca. 40 ccm Salpeterschwefelsäuregemisch (Nitriergemisch) zusammentat und eine Stunde lang auf 110° erhitzte, so schieden sich beim Erkalten flache, fast farblose Spieße aus, welche nach dem Auswaschen und Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 212° schmolzen. Die physikalischen Eigenschaften des Produktes, seine Löslichkeit, Schmelzpunk und so weiter, ebenso seine Analyse ergaben, daß die von Claus und Stapelberg[1]) dargestellte 3,5 Dinitrochlortoluylsäure vorlag.

Chlorbestimmung.

0,1612 g Substanz gaben 0,0894 g AgCl.

$C_8H_5O_6N_2Cl$ = 260,5 Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden:
13,63 % Cl	13,80 % Cl.

Stickstoffbestimmung.

0,1394 g Substanz lieferten bei 24° und 761 mm Druck 13,4 ccm Stickstoff

$C_8H_5O_6N_2Cl$ = 260,5 Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden:
10,75 % N	10,78 % N.

III. Vom pulverisierten Keton gab ich 1 g mit 25—30 ccm rauchender Salpetersäure zusammen, das Keton löste sich unter Gasbildung und Wärmeentwicklung auf, wobei sich die Lösung intensiv braunrot färbte. Nun erwärmte ich das ganze auf dem Wasserbade so lange auf 80—90°, daß nach dem Abkühlen

[1]) A. 274, 303

der Flüssigkeit und zweitägigem Stehen gerade der Beginn der Krystallisation zu bemerken war. Nach weiteren 5—6 Tagen hatten sich alsdann ca 0,8 g blassgrüne, stark lichtbrechende Spieße ausgeschieden, die nach dem Auswaschen mit Wasser den genauen Schmelzpunkt von 223° ergaben. Beim Umkrystallisieren aus viel kochendem Wasser veränderte sich dieser Schmelzpunkt nicht, die Verbindung krystallisierte in diesem Falle in feinen, blassgrünen Nädelchen. Dieser Körper löst sich leicht in kalter Natronlauge, aus welcher er beim Ansäuern mit Salzsäure fast unverändert wieder ausfällt. Er ist sehr schwer löslich in kochendem Wasser, gar nicht in kaltem, er ist leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol und Chloroform. Beim Erhitzen über 280° ist die Säure, wie auch ihre Isomeren explosiv.

Chlorbestimmungen.

I. 0,1850 g Substanz gaben 0,1032 g AgCl.
II. 0,1546 g Substanz gaben 0,0848 g AgCl.

$C_8H_5O_6N_2Cl$ = 260,5 Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden:
13,63 % Cl	I. 13,78 % Cl II. 13,58 % Cl.

Stickstoffbestimmungen.

I. 0,1478 g Substanz gaben bei 12° und 760 mm Druck 14,0 ccm Stickstoff.
II. 0,1548 g Substanz gaben bei 13° und 761 mm Druck 14,2 ccm Stickstoff.

$C_8H_5O_6N_2Cl$ = 260,5 Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden:
10,75 % N	I. 11,15 % N II. 10,83 % N.

Einwirkung von Salpetersäure auf p-Chlor-o-toluylsäure.

Da Claus und Stapelberg[1]) beim Nitrieren der (4)Chlor-(2)toluyl-(1)säure stets zwei in unmittelbarer Nähe eines meiner Dinitroprodukte schmelzende Mononitroprodukte erhielt, unterwarf auch ich diese Säure der Einwirkung von Salpetersäure, bekam jedoch stets Dinitrokörper.

Zur Gewinnung der meta-Chlor-toluyl-(1)säure stellte ich nach dem Verfahren von A. Krüger[2]) durch Chlorieren von Orthoxylol, das zwischen 190—192° siedende Monochlororthoxylol dar. Dieses oxydierte ich nach den Angaben von Claus und Bayer[3]) durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Bombenrohr. Die erhaltene m-Chlor-o-toluylsäure trennte ich von ihren Isomeren auf Grund ihrer geringeren Löslichkeit in Wasser und gelangte schließlich zu einem reinen, bei 170° schmelzenden Produkt. Von dieser Säure erhitzte ich 1 g mit etwa 50 ccm concentrierter Salpetersäure längere Zeit zum Sieden und goß darauf das Reaktionsgemisch in Wasser. Den entstandenen Niederschlag filtrierte ich ab und krystallisierte ihn mehrmals aus heißem Wasser um. Die sich ausscheidenden blaßgrünen Krystalle erwiesen sich identisch mit der durch Nitrieren des p-Chloracetyl-m-chlor-(2)Toluol erhaltenen Dinitrosäure vom Schmelzpunkt 187°.

[1]) A 274, 299 -300.
[2]) B 18, 1755.
[3]) A 274, 308.

Auch beim Behandeln von 1 g der (4)Chlor-(2)toluyl-(1)säure mit 30 ccm rauchender Salpetersäure, Eindampfen bis zu einem Drittel und nochmaligem Verfahren in derselben Weise, schied sich beim Erkalten der Flüssigkeit das Dinitroprodukt vom Schmelzpunkt 187° ab.

Chlorbestimmung.

0,1706 g Substanz lieferten 0,0972 g AgCl.

$C_8H_5O_6N_2Cl$ = 260,5 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
13,63 % Cl	14,07 % Cl.

Stickstoffbestimmung:

0,1262 g Substanz gaben bei 24° und 768 mm Druck 12,0 ccm Stickstoff.

$C_8H_5O_6N_2Cl$ = 260,5 Mol. Gew.

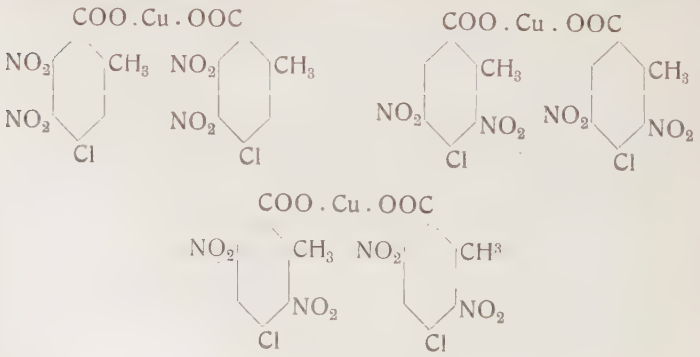
Berechnet:	Gefunden:
10,75 % N	10,74 % N

Beim Nitrieren der, durch Oxydation des (1)Chloracetyl-(4)chlor-(2)toluol mittelst Kaliumpermanganat erhaltenen m-Chlortoluylsäure, entstanden ebenfalls Dinitrokörper.

Kupfersalze der Dinitrochlortoluylsäuren.

In viel kochendes Wasser gab ich die einzelnen Säuren in kleinen Portionen und wartete bis dieselben vollständig in Lösung gegangen waren. Dann fügte ich nach und nach solange Kupfercarbonat in geringen Mengen zu, bis nichts mehr davon in Lösung ging. Hierauf filtrierte ich vom überschüssigen Kupfercarbonat ab und ließ langsam erkalten. Nach und nach schieden

sich die Kupfersalze in schön blau gefärbten Kryställchen ab. Alle drei waren ziemlich schwer wasserlöslich; verhältnismäßig noch am leichtesten löste sich dasjenige von der Säure mit dem Schmelzpunkt 223°. Bis zu 300° erhitzt schmolzen die Salze nicht, es war nur ein leichtes Sintern und Hellerfärbung zu bemerken. Ueber 300° zersetzten sie sich unter Explosion, indem sie Kupferoxyd in sehr voluminöser Form zurückließen. Diese Eigenschaft machte es unmöglich, den Kupfergehalt der Verbindungen durch Glühen derselben zu bestimmen. Deshalb schloß ich die Körper mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohr ein und setzte sie 8 Stunden lang einer Temperatur von 200° aus. Darauf leitete ich in den mit Wasser stark verdünnten Rohrinhalt Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und filtrierte das gefällte Kupfersulfid ab. Getrocknet und dann im offenen Tiegel geglüht bestimmte ich das Kupfer als Kupferoxyd. Es stellte sich heraus, daß in allen Fällen zwei Moleküle der Säure mit einem Atom Kupfer zusammengetreten waren.



Kupferbestimmungen.

I. 0,1818 g Substanz lieferten 0,0238 g CuO
II. 0,2122 g Substanz lieferten 0,0288 g CuO
III. 0,2086 g Substanz lieferten 0,0282 g CuO

$C_{16}H_8O_{12}N_4Cl_2Cu$ = 582,5 Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden.
10,90 % Cu	I. 10,45 % Cu II. 10,56 % Cu
	III. 10,83 % Cu

Einwirkung von Anilin auf die Dinitrochlortoluylsäuren.

I. Einen Teil der Säure vom Schmelzpunkt 187° gab ich mit ungefähr der dreifachen Menge Anilin zusammen und erhitzte 5 Minuten lang auf 170—180°. Die Säure ging ganz leicht in Lösung, wobei die Flüssigkeit eine dunkelrote Färbung annahm. Nach Beendigung der Reaktion goß ich daß Gemisch in dünnem Strahl in viel, stark verdünnte Salpetersäure. Sogleich fiel ein intensiv gelb gefärbter Körper aus, während das überflüssige Anilin als salpetersaures Salz in Lösung blieb. Nach dem Abfiltrieren und Abpressen auf Ton gab ich die Krystallmasse in wenig Alkohol und krystallisierte aus diesem Lösungsmittel dreimal um. So gelangte ich zu feinen, goldgelben Nädelchen, die constant bei 216° schmolzen. Der gebildete Körper gab weder am Kupferdraht noch mit Silbernitrat (nach dem Glühen mit Soda und Salpeter) Halogenreaktion, das Chloratom war durch den Anilinrest ersetzt. Dieses Phenylamin löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und Xylol,

schwer in Wasser, es ist unlöslich in Ligroin, Petroleumaether und Schwefelkohlenstoff. In Natronlauge löst sich der Körper glatt mit schöner Violettfärbung.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1744 g Substanz gaben 0,3360 g CO_2 und 0,0598 g H_2O

$C_{14}H_{11}O_6N_3$ = 317 Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden:
52,99 % C	52,52 % C
3,47 % H	3,78 % H

Sticktsoffbestimmungen.

I. 0,1180 g Substanz gaben bei 18° und 770 mm Druck 13,6 ccm N.

II. 0,1282 g Substanz gaben bei 13° und 772 mm Druck 13,8 ccm N.

$C_{14}H_{11}O_6N_3$ = 317 Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden:
13,25 % N	I. 13,43 % N II. 12,80 % N.

II. Auch auf die Di-m-nitrochlortoluylsäure ließ ich Anilin einwirken. 1 g dieser Säure gab ich mit 3 g Anilin zusammen und erhitzte etwa 5 Minuten zum Sieden. Nach dem Eingießen in verdünnte Salpetersäure schied sich ebenfalls ein gelber Niederschlag ab. Ich krystallisierte denselben dreimal aus wenig Alkohol und erhielt wieder feine Nadeln, welche jedoch jetzt mehr orange bis gelbrot gefärbt waren. Ihr fester Schmelzpunkt betrug 216°, also genau derselbe wie bei der vorigen Verbindung. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie vorher gesagt. Auch hier war die Lösung in Natronlauge intensiv lila.

Stickstoffbestimmung.

0,1352 g Substanz gaben bei 18° und 770 mm Druck 15,3 ccm N.

$C_{14}H_{11}O_6N_3 = 317$ Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden:
13,25 % N	13,20 % N.

III. Die Säure vom Schmelzpunkt 223° gab ich wie ihre Isomeren mit der dreifachen Menge Anilin zusammen. Nachdem ich diese Substanzen siedend 5 Minuten lang hatte aufeinander einwirken lassen, gab ich wie vorher das ganze in reichlich verdünnte Salpetersäure. Dieses Mal schied sich eine ziemlich geringe Menge eines gelbgefärbten Körpers neben viel harziger Substanz aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bekam ich in schlechter Ausbeute gelbe, glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt 174° betrug. In Alkohol löste sich dieser Körper noch leichter als seine Isomeren. Um ihn daraus krystallisiert zn erhalten verfuhr ich so, daß ich zu seiner Lösung in wenig Alkohol Wasser hinzufügte bis eine starke Trübung entstand. Dann erwärmte ich, worauf die Lösung klar wurde und nach dem Erkalten die beschriebenen gelben Nadeln ausschied. Die Lilafärbung in Natronlauge trat auch hier ein, wenn auch etwas schwächer wie bei den Isomeren.

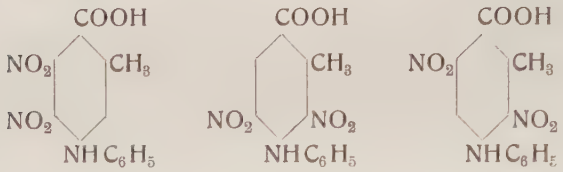
Stickstoffbestimmung.

0,0546 g Substanz gaben bei 20° und 660 mm Druck 6,2 ccm N.

$C_{14}H_{11}O_6N_3 = 317$ Mol. Gew.

Berechnet: 13,25 % N Gefunden: 12,93 % N.

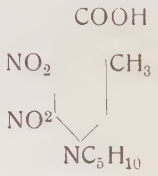
Sämtliche drei Körper wurden auf Chlor geprüft, in allen Fällen verlief die Reaktion hierauf negativ; das Chlor war ausgetreten und durch den Anilinrest ersetzt. Den drei entstandenen Dinitrocarboxyltolylphenylaminen kommt also diese Konstitution zu:



Einwirkung von Piperidin auf die Dinitrochlortoluylsäuren.

Piperide der drei isomeren Dinitro-o-toluylsäuren.

I. 1 g der Säure vom Schmelzpunkt 187° erhitzte ich kurze Zeit, vielleicht 2—3 Minuten, mit überschüssigem Piperidin zum Kochen und goß dann in verdünnte Salpetersäure. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, der nach zweimaligem Lösen in Alkohol, der mit einem Drittel Wasser verdünnt war, in schönen, zitronengelben Blättchen vom Schmelzpunkt 206° krystallisierten. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Chloroform und auch in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser. Halogenreaktion ergab dieselbe nicht mehr.



Stickstoffbestimmung.

0,1580 g Substanz gaben bei 24° und 743 mm Druck 19,0 ccm N.

$C_{13}H_{15}O_6N_3$ = 309 Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden:
13,59 % N	13,20 % N.

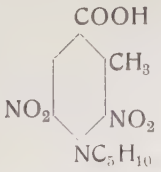
II. Das in gleicher Weise dargestellte Kondensationsprodukt der m-Dinitro-p-chlor-o-toluylsäure wurde erst nach mehrstündigem Stehen unter verdünnter Salpetersäure fest. Im Aussehen glich es vollkommen seinen Isomeren, auch die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben. Sein Schmelzpunkt liegt 10° niedriger, bei 196°.

Stickstoffbestimmung.

0,1676 g Substanz gaben bei 22° und 740 mm Druck 20,4 ccm N.

$C_{13}H_{15}O_6N_3$ = 309 Mol. Gew.

Berechnet:	Gefunden:
13,59 % N	13,33 % N.



III. Ein Versuch auch die bei 223° schmelzende Dinitrochlortoluylsäure nach obigen Angaben mit Piperidin zu kondensieren, ergab in geringer Ausbeute ein harziges Produkt, welches nicht zur Krystallisation oder zum Festwerden zu bringen war. Diesen Ver-

such wiederholte ich nicht, da mir die sehr umständlich darzustellende Säure nur in geringer Menge zur Verfügung stand.

Einwirkung von Ammoniak auf die Dinitrochlortoluylsäuren.

I. 0,5 g der feingepulverten Säuren kochte ich längere Zeit mit viel concentriertem, wässerigem Ammoniak. Es entstand eine schwach gelb gefärbte Lösung, die jedoch nach dem Neutralisieren mit schwacher Salpetersäure die ursprüngliche Substanz wieder ergab. Die abfiltrierte Flüssigkeit gab mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitrat keine Trübung.

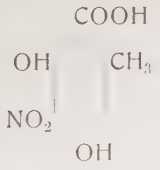
II. Ferner schloß ich je 0,5 g der Säuren mit ca. 10 ccm concentriertem, wässerigem Ammoniak im Bombenrohr ein und erhitzte 5 Stunden lang auf 100°. Das Ergebnis war ebenfalls ein negatives, Silbernitrat zeigte keine Spur von Halogen in der angesäuerten, vom Niederschlag abfiltrierten Flüssigkeit.

III. Mit einer gesättigten, alkoholischen Ammoniaklösung unter denselben Bedingungen erhitzt, schied sich in geringer Menge ein braunes Pulver ab, zugleich war sehr deutlich die Abspaltung von Chlor festzustellen. Weitere Versuche führten ebenfalls zu keinem günstigen Resultat.

Einwirkung von heißer Natronlauge auf die Dinitrochlortoluylsäuren.

Die Säuren lösen sich in der kalten Lauge mit hellgelber Farbe und lassen sich durch Ansäuern

der Lösung wieder ausfällen. Erhitzte ich jedoch die alkalische Lösung zum Kochen, so färbte sich die Flüssigkeit erst orange, dann rot und schließlich rotbraun; dabei trat ein eigentümlicher phenolartiger Geruch auf. Wenn ich nun mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure ansäuerte, so schieden sich braun gefärbte Körper ab, die aus Alkohol und Aether immer wieder amorph ausfielen. Das Produkt aus der Säure vom Schmelzpunkt 187° verbrannte ich um seinen Stickstoff zu bestimmen. Erquicklich und befriedigend waren alle angestellten Versuche auch hier nicht, sodaß ich diese Reaktion bald fallen ließ. Es scheint nach der Stickstoffbestimmung zu urteilen nebenstehende Nitrodioxytoluylsäure entstanden zu sein. Mit Bestimmtheit kann ich dieses jedoch nicht sagen, da ich weitere Analysen und Reaktionen nicht ausführen konnte, weil mir nur wenig Substanz zur Verfügung stand.



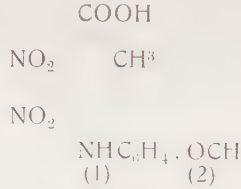
Stickstoffbestimmung.

0,2622 g Substanz gaben bei 17° und 773 mm Druck 15,6 ccm N.

Gefunden: 6,98 % N.

Einwirkung von o-Anisidin auf die Dinitrochlortoluylsäure vom Schmelzpunkt 187°.

3 g o-Anisidin kochte ich mit 1 g der Säure 5 Minuten lang. Jetzt goß ich das Reaktionsgemisch in viel verdünnte Salpetersäure, wodurch sich eine zähe, braunschwarze Substanz ausschied. Diese löste ich in 15 ccm Alkohol und kochte 4 Stunden lang mit Tierkohle am Rückflußkühler. Hierauf filtrierte ich ab und gab das doppelte Volumen kaltes Wasser hinzu. Es entstand eine braune Fällung, die sich jedoch durch Erwärmen der Flüssigkeit wieder auflöste. Nun ließ ich langsam erkalten und erhielt nun bronzeglänzende, ziemlich flache, braungefärbte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 207° lag und die keine Halogenreaktion mehr gaben. In Alkohol und Aether löste sich dieses Produkt sehr leicht, ziemlich löslich war es in Benzol und Petrolaether, dagegen war es in Xylol und kaltem Wasser sehr schwer und in Ligroin unlöslich. Mit kalter Natronlauge zusammengebracht löst dieser Körper sich mit schöner Purpurfarbe.



Stickstoffbestimmung.

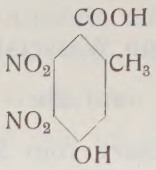
0,1258 g Substanz gaben bei 26° und 770 mm Druck 13,6 ccm N.

$C_{15}H_{13}O_7N_3 = 347$ Mol. Gew.

Berechnet: 12,10 % N Gefunden: 12,08 % N

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Dinitrochlortoluylsäure vom Schmelzpunkt 187°

In wenig Natronlauge löste ich 2 g der Säure auf und gab nach und nach ungefähr 12 ccm einer 100 Volum-%igen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu. Die zunächst schwach gelbgefärbte Lösung wurde dunkler und erwärmte sich etwas unter gleichzeitigem lebhaftem Aufperlen. Sobald die Einwirkung schwächer wurde, unterstützte ich dieselbe durch Aufsetzen des Gefäßes auf ein zwischen 70–80° gehaltenes Wasserbad. Nach etwa 3 Stunden ließ ich abkühlen und neutralisierte langsam, während ich das Gefäß in Eiswasser tauchte, mit verdünnter Salpetersäure. Einigemale fiel sogleich, immer aber nach 24stündigem Stehen, ein noch unreiner, gelbgefärbter Niederschlag aus, der zweimal aus Benzol umkrystallisiert, topasfarbene Spieße bildete. Die während drei Stunden bei 105° getrocknete Ausbeute stellte schließlich ein beinahe weißes Pulver dar, welches den Schmelzpunkt 211° gab. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und kochendem Wasser, schwer in Ligroin. Mit Natronlauge gab sie eine intensiv gelb gefärbte Lösung. Halogen konnte weder durch die Kupferdrahtreaktion noch mit Silbernitrat nachgewiesen werden; das Chlor war gegen Hydroxyl ausgetauscht, es war die 2-Methyl-4-oxy-5-6-dinitrobenzoesäure entstanden.



Durch gelindes Erwärmen der Chlordinitrotoluylsäure mit Sodalösung war diese Verbindung nicht zu erhalten, beim Ansäuern fiel die ursprüngliche Substanz aus. Kochte ich die Säure aber mit Sodalösung, so trat Zersetzung, wie beim Kochen mit Natronlauge ein.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1492 g Substanz gaben 0,2180 g CO_2
und 0,0386 g H_2O

Stickstoffbestimmung.

0,1488 g Substanz gaben bei 20° und 768 mm Druck 14,6 ccm N.

Berechnet: $C_8H_6O_7N_2$ = 242 Mol. Gew.

Gefunden:	
39,67 % C	39,88 % C
2,48 % H	2,88 % H
11,57 % N	11,3 % N

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock auf Anregung des Herrn **Professor Dr. F. Kunckell** angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen hochverehrten Lehrern, die mich in meinen Studien förderten, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Lebenslauf.

Am 7. Oktober 1882 wurde ich zu Mannheim als Sohn des Goldschmiedes Gustav Schneider geboren. Ich besuchte die Großherzogl. Oberrealschule bis zu Unterprima, studierte dann in Karlsruhe an der techn. Hochschule, später an der Universität Rostock Chemie. Hier legte ich auch das Verbandsexamen ab und fertigte vorstehende Arbeit daselbst an. Im Sommer 1910 bestand ich als Extraneer die Reifeprüfung an der Oberrealschule zu Freiburg in Baden. Daraufhin promovierte ich zu Rostock am 25. Februar 1911.

Gustav Schneider.